Ein Beitrag zur Kenntnis stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Parahomosalicylsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM MITTWOCH, DEN 12. AUGUST 1891.

VON

OTTO GOLDBECK

AUS DANZIG.

OPPONENTEN:

Herr F. GARNY, Dd. phil.
Herr B. ARNDT, cand. iur.
Herr B. VON WORINGEN, cand. phil.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit behandelt einige neue Abkömmlinge der Parahomosalicylsäure, welche synthetisch aus dem Parakresol dargestellt worden und eines der bemerkenswertesten Derivate des letzteren ist. Bevor ich zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, gebe ich an der Hand der Litteratur einen kurzen Überblick über das Parakresol und die wichtigsten seiner Abkömmlinge.

Das Parakresol findet sich zusammen mit den beiden isomeren Kresolen im Steinkohlentheer. Ferner ist sein Vorkommen im Fichten- und Buchenholztheer, sowie im Harn der Pferde und Rinder nachgewiesen worden. Da die Siedepunkte der drei isomeren Kresole sehr nahe aneinander liegen, ist eine Trennung derselben durch fractionierte Destillation nicht ausführbar. Das rohe Steinkohlenkresol eignet sich daher nur zur Darstellung vereinzelter Kresolderivate.

Künstlich wurde das Parakresol zuerst von Griess[1]) durch Kochen des salpetersauren Diazotoluols mit Wasser gewonnen und von ihm Kresylalkohol genannt. Bald darauf stellte es Würtz[2]) durch Schmelzung von toluolsulfosaurem Kalium mit Kaliumhydrat dar. Nachdem auch Körner[3]) die Griess'schen Untersuchungen bestätigt hatte, wurde das Parakresol zuerst von Engelhardt und Latschinoff[4]) eingehend untersucht. Den beiden genannten Forschern gelang es, das Parakresol sowohl nach der Griess'schen wie nach der von Würtz angegebenen Methode in völlig reinem Zustande zu erhalten. Die vorteilhaftesten Resultate erreicht man nach dem von V. Meyer

---

[1]) Jahresberichte 1866, 458.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 156. 258.
[3]) Zeitschrift f. Chemie 1868, 326.
[4]) Ibid. 1869, 618.

und Ambühl[1]) modifizierten Griess'schen Verfahren. Tiemann und Schotten[2]) geben folgende genaue Darstellungsweise an:

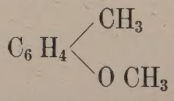
15 Teile reines, bei 45° schmelzendes Paratoluidin werden mit ca. 500 Teilen Wasser, denen man zuvor 15 Teile konzentrierter Schwefelsäure von 1,8 Volumengewicht hinzugefügt hat, und mit einer wässerigen Lösung von 12 oder mehr Teilen Kaliumnitrit, je nach dem Reingehalt des letzteren Salzes, in einen geräumigen Kolben gebracht, welchen das Gemisch etwa bis zur Hälfte anfüllt. Man erwärmt das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destilliert das gebildete Kresol im Dampfstrom ab. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt, um das vorhandene Kresol zu lösen, und darnach filtriert. Das klare Filtrat schüttelt man nach dem Ansäuern mit Äther aus und destilliert das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Kresol im Kohlensäurestrom. Man gewinnt so ein hellgelb gefärbtes Öl, welches beim Erkalten erstarrt. Die Ausbeute beträgt ca. 75 % des angewandten Paratoluidins.

Das Parakresol bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es Paraoxybenzoësäure.

Eigentümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittels Chromsäuremischung oxydiert werden können; die Hydroxylgruppe verhindert die Oxydierbarkeit der Alkylgruppe. Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch Säureradikale ersetzt ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Oxysäuren resp. ihren Äthersäuren statt.

Von den überaus zahlreichen Derivaten des Parakresols seien nur folgende erwähnt:

Der Methyläther



---

[1]) Berichte VIII, 1074.
[2]) Ibid. XI, 768.

wurde von Cannizzaro und Körner[1]) durch anhaltendes Kochen von Anisalkohol

$$C_6H_4 \begin{cases} O\,CH_3 \\ CH\,(OH) \end{cases}$$

mit alkoholischem Kali in Form einer bei 175,5° C. siedenden Flüssigkeit gewonnen. Der Äthyläther[2]), nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Kochen der alkoholischen Lösung des p-Kresols mit Kalihydrat und Jodäthyl dargestellt, siedet bei 186—188°. Der p-Kresyläther

$$(CH_3\,C_6\,H_4)_2\,O$$

entsteht bei der Destillation von p-Aluminiumkresylat[3])

$$Al\,.\,(O\,C_7\,H_7)_3$$

und krystallisiert in schönen, bei 50° schmelzenden Prismen, die unzersetzt destilliert werden können. Sein Geruch erinnert an den des Phenyläthers.

Gabriel[4]) stellte durch Einwirkung von Chloressigsäure und Natronlauge auf Parakresol die p-Kresoxylessigsäure

$$CH_3\,C_6\,H_4\,O\,.\,CH_2\,COOH$$

dar, die bei 135—136° schmilzt und aus heissem Wasser in schönen, langen, glasähnlichen Nadeln krystallisiert.

Von Nitroderivaten will ich nur wenige anführen:

Das Orthonitroparakresol

$$(CH_3 : NO_2 : OH = 1 : 2 : 4)$$

bildet sich beim Versetzen von Orthonitroparatoluidinsulfat in der Kälte mit einem Molekül Natriumnitrit und Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.[5]) Es bildet harte, gelbe Prismen und schmilzt bei 77—77,4°. Das Metaderivat

$$(1 : 3 : 4)$$

entsteht durch direktes Nitrieren von p-Kresol neben Essigsäure und Propionsäure.[6]) Es krystallisiert in gelben glatten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 35,5° liegt.

---

[1]) Jahresberichte 1872, 387.
[2]) Engelhardt und Latschinoff. Zeitschr. f. Chem. 1869, 619.
[3]) Gladstone und Scribe. Journ. of the Chim. Soc. 41, 10.
[4]) Berichte. XIV, 923.
[5]) Neville und Winther. Berichte XV, 2980.
[6]) Hofmann und Miller. Ibid. XIV. 573.

Das o. o. Dinitroparakresol

$$(CH_3 : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6)$$

entsteht beim Behandeln von o-Nitro-p-Toluidin mit einem grossen Überschuss salpetriger Säure.[1]) Es bildet feine, gelbe Nadeln, die sich in der Hitze zersetzen, ohne zu schmelzen. Das m. m. Dinitrokresol

$$(1 : 3 : 4 : 5)$$

entsteht beim Kochen von zweifach nitriertem Paratoluidin mit Natronlauge.[2]) Es schmilzt bei 83,5° und krystallisiert in gelben Nadeln.

Das Orthoamidokresol[3])

$$CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4)$$

und das Metaamidokresol[4])

$$(1 : 3 : 4)$$

wurden durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen Zinn und Salzsäure dargestellt. Das erstere schmilzt bei 144,5°, das letztere bei 135°.

Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf p-Kresol wird ausschliesslich die p-Kresol-m-Sulfonsäure

$$(CH_3 : SO_3H : OH = 1 : 3 : 4)$$

gewonnen, welche auch von Engelhardt und Latschinoff[5]) aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure mittels salpetriger Säure und Zerlegung der entstandenen Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser dargestellt worden ist. Sie bildet einen rotbraunen, unkrystallisierbaren Syrup, der mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung hervorbringt. Die p-Kresol-o-Sulfonsäure

$$(1 : 2 : 4)$$

ist von Jenssen[6]) durch Erwärmen von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit Wasser in Form langer weisser Nadeln erhalten worden, die mit 5 Molekülen Wasser krystallisieren. Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren über Schwe-

---

[1]) Knecht. Ann. Chem. Pharm. 215, 90.
[2]) Wagner. Berichte VII, 536.
[3]) Knecht. Ann. Chem. Pharm. 215, 91.
[4]) Wagner. Berichte VII, 1270.
[5]) Zeitschrift f. Chemie 1869, 619.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 172, 237.

felsäure vollständig ihr Krystallwasser. Die Säure schmilzt bei 98,5° und wasserfrei bei 187—88°.

Schliesslich sei noch die p-Kresylschwefelsäure $CH_3 C_6 H_4 OSO_2 OH$ erwähnt, welche in der Natur an Kalium gebunden im Pferdeharn vorkommt.[1]) Städeler hat sie auch im Kuhharn aufgefunden und ihr den Namen Taurylsäure gegeben.[2]) Künstlich ist sie durch Kochen von p-Kresolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali erhalten worden.[3])

Besonders interessant ist die Umwandlung, welche das p-Kresol bei der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge erleidet.

Im Jahre 1876 haben C. Reimer und F. Tiemann[4]) zuerst durch Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Phenollösung den Salicylaldehyd und zugleich mit ihm den Paroxybenzaldehyd erhalten. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6 H_5 ONa + 3NaOH + CH Cl_3 = C_7 H_5 O_2 Na + 3Na Cl + 2H_2O.$$

Die Reaktion verläuft ganz analog dem von Kolbe[5]) erforschten chemischen Prozesse, welcher die Darstellung der Salicyl- und Paroxybenzoesäure ermöglicht. Diese beiden Säuren entstehen, wenn Kohlensäure bei hoher Temperatur auf Phenolalkaliverbindungen einwirkt:

$$2\, C_6 H_5 O Na + CO_2 = C_6 H_4 \begin{cases} O Na \\ COO Na \end{cases} + C_6 H_5 OH.$$

Durch Einwirkung überschüssigen Alkalis auf Chloroform wird Ameisensäure gebildet, welche im Verhältnis zur Kohlensäure als ein niedrigeres Oxydationsprodukt eines und desselben Kohlenwasserstoffes, des Methans, aufgefasst werden kann. Während nun Kohlensäure die Phenolalkaliverbindungen in Salicyl- und Paroxybenzoesäure überführt, veranlasst die sauerstoffärmere Ameisensäure (d. i. Chloroform in Gegenwart von überschüssigem Alkali einwirkend) die Bildung

---

[1]) Baumann. Berichte IX, 1389.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 77, 18.
[3]) Baumann. Berichte IX, 1716.
[4]) Ibid. IX, 824.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 115, 201.

der entsprechenden Aldehyde aus denselben. Der Vorgang kann durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht werden:

$$CH\,Cl_3 + 4\,Na\,OH = 3\,Na\,Cl + H\,COO\,Na + 2\,H_2\,O.$$

$$C_6\,H_5\,O\,Na + H\,COO\,Na = C_6\,H_4\begin{cases} ONa \\ CHO \end{cases} + Na\,OH.$$

Doch muss dabei bemerkt werden, dass die Ameisensäure nur in statu nascendi einwirkt. Bisher ist es nicht gelungen, dieselben Resultate durch Einwirkung fertiger Ameisensäure auf Phenolalkali zu erreichen.

Tiemann und Schotten wandten dann dieselbe Reaktion auch auf die homologen Phenole an, zunächst auf die Kresole.[1]) Die Reaction verläuft dabei in vollständig analoger Weise:

$$C_7\,H_8\,O + 4Na\,OH + CH\,Cl_3$$
$$= C_7\,H_6\,(Na\,O)\,CHO + 3Na\,Cl + 3H_2\,O.$$

Genannte Forscher haben dabei den schon früher von C. Reimer und F. Tiemann gezogenen Schluss bestätigt gefunden, dass bei der Chloroformreaktion die Aldehydgruppe immer nur in die Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl zu treten vermag. Während es ihnen gelang, aus Ortho- und Metakresol je zwei isomere Aldehyde darzustellen, konnte aus Parakresol nur einer gewonnen werden.

Dieser Aldehyd, genannt Parahomosalicylaldehyd, wurde zum Teil als Ausgangsmaterial zu der im experimentellen Teil abgehandelten Arbeit benutzt, und gebe ich deshalb hier die genaue Darstellungsmethode an, die sich nach Tiemann und Schotten[2]) am besten bewährt hat:

20 Teile Kresol wurden mit einer Lösung von ca. 50 Teilen Natriumhydrat in 150 Teilen Wasser unter allmählichem Zusatz von 30—40 Teilen Chloroform 3—4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während des Digerierens färbt sich die Flüssigkeit zuerst rosenrot, später kirschrot. Zuweilen bleibt die Farbenänderung ganz aus. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrom destilliert. Es geht dabei mit dem nicht ange-

---

[1]) Berichte XI, 770.
[2]) Ibid. XI, 770.

griffenen Kresol ein der salicyligen Säure homologer Aldehyd in das Destillat über. Um letzteren von dem Kresol zu trennen, nimmt man beide in Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumbisulfitlösung, wobei das Kresol in dem Äther zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung, in der die Natriumbisulfitverbindung des Aldehyds enthalten ist, wird der letztere durch verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstroms in Freiheit gesetzt.

Der Parahomosalicylaldehyd wird dabei als ein hellgelbes Öl erhalten, welches, sobald die Temperatur auf ca. 40° sinkt, zu prismatischen Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen, die bei 56° schmelzen und bei 217—218° sieden. Der Parahomosalicylaldehyd löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er eine tiefblaue Reaktion. Der Geruch ist dem des Salicylaldehyds ähnlich, jedoch streng und beinahe widerwärtig.

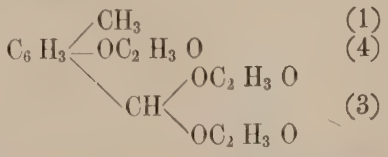
Von Ammoniak und kaustischen Alkalien wird der Parahomosalicylaldehyd tief gelb gefärbt; das gebildete Ammoniaksalz ist in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischer, mit wenig Ammoniak versetzter Lösung fällen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin eine grüne Fällung hervor, welche in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist.

Von Derivaten des Parahomosalicylaldehyds sind nur wenige bekannt. C. Schotten[1]) hat denselben durch Reduktion mit Natriumamalgam in den Parahomosalicylalkohol übergeführt, welcher in glänzenden Blättchen krystallisiert und bei 105° schmilzt. Ferner hat er durch Einwirkung von Kaliumhydrat und Jodmethyl den Methyläther des Parahomosalicylaldehyds dargestellt, der bei 254° siedet. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das trockne Kaliumsalz des Aldehyds entsteht der Acetparahomosalicylaldehyd, welcher aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisiert, die bei 57° schmelzen.

---

[1]) Berichte XI, 784.

Dieser zuletzt beschriebene Acetaldehyd vereinigt sich mit einem Molekül Essigsäureanhydrid zu einer Verbindung, die den Aldehydcharakter vollständig verloren hat. Sie hat die Zusammensetzung:



Man gewinnt sie auch durch mehrstündiges Kochen von Parahomosalicylaldehyd mit etwa dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Mazzara[1]) hatte gefunden, dass beim Nitrieren von Salicylaldehyd zwei isomere Nitroaldehyde erhalten werden, in denen die Nitrogruppe einerseits in der Ortho-, andererseits in der Parastellung zum Phenolhydroxyl steht. Demgemäss bildet sich beim Nitrieren von Parahomosalicylaldehyd nur Orthonitroparahomosalicylaldehyd

$$(OH : NO_2 : CH_3 : CHO = 1 : 2 : 4 : 6),$$

da die Parastellung bereits besetzt ist.

Derselbe krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 141° schmelzen und höher erhitzt, unzersetzt sublimieren.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht der Parahomosalicylaldehyd in die entsprechende Säure über. Da diese ebenfalls zum Teil als Ausgangsmaterial zu der im experimentellen Teil abgehandelten Arbeit benutzt wurde, so führe ich die hauptsächlichsten Bildungsweisen derselben an.

Beim Behandeln von Parakresol mit Natrium und Kohlensäure nach der von Kolbe und Lautemann[2]) aufgefundenen Reaktion haben zuerst Engelhardt und Latschinoff[3]) eine reine Oxytoluylsäure dargestellt, die bei 147—150° schmolz, und der sie den Namen α-Kresotinsäure beilegten. Später haben genannte Forscher dieselbe Säure beim Zusammenschmelzen von xylolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat er-

[1]) Gas. chim. ital. VI, 460.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 115, 203.
[3]) Zeitschrift f. Chemie 1869, 622.

halten.[1]) Sodann hat Ihle[2]) nachgewiesen, dass bei der Anwendung der von Kolbe modifizierten Kolbe-Lautemann'schen Methode dieselbe Kresotinsäure entsteht, welche Engelhardt und Latschinoff nach dem alten Verfahren gewonnen haben.

Eine andere Bildungsweise der α-Kresotinsäure ist die durch Einwirkung von Vierfach-Chlorkohlenstoff und Alkalilauge auf p-Kresol:[3])

$$(CH_3)\,C_6\,H_4\,OH + C\,Cl_4 + 6Na\,OH$$

$$= (CH_3)\,C_6\,H_3 \begin{cases} ONa \\ COO\,Na \end{cases} + 4Na\,Cl + 4H_2\,O.$$

Die Reaktion ist der oben beschriebenen der Bildung des Salicylaldehyds aus Phenol mittelst Chloroform und Alkalilauge ganz analog. Auch hier tritt das Carboxyl stets in die Ortho- und Parastellung zum Phenolhydroxyl.

Ferner entsteht die α-Kresotinsäure beim Behandeln von Orthoamidometatoluylsäure mit salpetriger Säure und Wasser.[4])

Schliesslich sei nochmals ihre Darstellung durch Tiemann und Schotten[5]) durch Oxydation des Parahomosalicylaldehyds erwähnt. Genannte Forscher haben ihr, ihrer Bildungsweise entsprechend, daher den Namen Parahomosalicylsäure beigelegt.

Dieselbe schmilzt bei 151°, krystallisiert aus Wasser in sehr langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr viel reichlicher in heissem, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Äther. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blau-violette Färbung. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180—185° zerfällt sie in Kohlensäure und Parakresol, beim Glühen der Säure aber mit Kalk wird auffallender Weise Orthokresol gebildet.[6])

Von den Derivaten der Parahomosalicylsäure ist der Methyl- und Äthylester bekannt, ferner die Methyläthersäure und die Nitrooxytoluylsäure

---

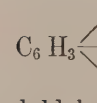
[1]) Ibid. 1869, 712.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 14, 454.
[3]) Schall. Berichte XII, 821.
[4]) Jacobsen. Ibid. XIV, 2354.
[5]) Ibid. XI, 778.
[6]) Ibid. XI, 376.

$(OH)\,C_6\,H_2\,.\,(NO_2)\,CH_3\,.\,COOH.$

Auf Veranlassung von Herrn Professor Tiemann habe ich den Parahomosalicylaldehyd nach dem Verfahren von Lach[1]) in das p-Homosalicylaldoxim und dieses mittels Essigsäureanhydrids und Verseifen des als Zwischenprodukt entstandenen Acetyl-p-Homosalicylsäurenitrils mit Kalilauge in das p-Homosalicylsäurenitril übergeführt. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Nitril sollte alsdann das entsprechende Amidoxim dargestellt werden. Da aber die Ausbeute an p-Homosalicylaldehyd nur gering, das Ausgangsmaterial dazu verhältnismässig sehr kostspielig war, suchte ich auf anderem Wege dasselbe Ziel zu erreichen, was mir auch durch Darstellung des p-Homosalicylamids und -thioamids und Überführung des letzteren in das p-Homosalicylsäurenitril und p-Homosalicenylamidoxim gelang.

Experimenteller Teil.

p-Homosalicylaldoxim.



p-Homosalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisierter Soda, beide in konzentrierter wässeriger Lösung, gemengt und über 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Beim Verdampfen des Alkohols schied sich ein Öl aus, das beim Erkalten zu schönen, langen, weissen Nadeln erstarrte. Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Durch Um-

---

[1]) Berichte XVI, 1785.

krystallisieren aus heissem Wasser gereinigt, schmolzen sie bei 105°.

Die Analysen bestätigten die Zusammensetzung nach obiger Formel:

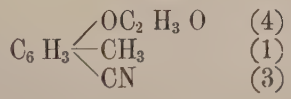
I. 0,2238 gr Substanz gaben 0,5194 gr CO_2 und 0,1237 gr H_2O.

II. 0,2643 gr Substanz gaben 20,8 ccm N bei 23° C und 762,7 mm B.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
$C_8 = 96$	63,57 %		63,29	—
$H_9 = 9$	5,96 „		6,14	—
$N = 14$	9,27 „		—	8,95
$O_2 = 32$	21,19 „		—	—
151	100,00			

Das p-Homosalicylaldoxim giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung.

Acetyl-p-Homosalicylsäurenitril.



Das p-Homosalicylaldoxim wurde mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Wasser zerstört und die gebildete Essigsäure durch Sodalösuug neutralisiert. Das entstandene Acetyl-p-Homosalicylsäurenitril wurde in Äther aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben in schönen Krystallen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und heissem Ligroin, schwer löslich in Wasser. Durch Umkrystallisieren aus heissem Ligroin gereinigt, schmolz es bei 56—57°.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1774 gr Substanz gaben 0,4462 gr CO_2 und 0,0836 gr H_2O.

II. 0,1812 gr Substanz gaben 13,3 ccm N bei 756,25 mm B und 20,5° C.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{10} =	120	68,57 %	68,59	—
H_9 =	9	5,14 „	5,23	—
O_2 =	32	18,28 „	—	—
N =	14	8,00 „	—	8,37
	175	100,00		

In Natronlauge löst sich das Acetyl-p-Homosalicylsäurenitril beim Erwärmen und geht dabei unter Abspaltung von Essigsäure in das später abzuhandelnde p-Homosalicylsäurenitril über.

p-Homosalicylamid.

C_6H_3 < OH (4), CH_3 (1), $CO\,NH_2$ (3)

Die p-Homosalicylsäure wurde nach der bekannten Methode mittels Alkohols und gasförmiger Salzsäure in den Äthylester übergeführt, welcher s. Z. zuerst durch Ihle[1]) dargestellt wurde und eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, sonst aber nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch bildet. Dieser wurde alsdann mit den 3 — 4fachen Gewichtsteilen konzentrierten wässerigen Ammoniaks im Einschlussrohr bei 100° erhitzt. Bis zur vollständigen Umwandlung des Esters ist 16 — 20 stündiges Erhitzen notwendig. Durch Eindampfen wurde das überschüssige Ammoniak sowie der gebildete Alkohol entfernt, und so das p-Homosalicylamid in braun gefärbten Blättchen erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Wasser. Zur Reinigung wurde es in Alkohol aufgenommen, und die Lösung mit Tierkohle aufgekocht. Der Alkohol wurde nach dem Abfiltrieren unter Zusatz von heissem Wasser verdampft, und schied sich so die oben genannte Verbindung in schönen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 177—178° lag.

Das p-Homosalicylamid löst sich leicht in Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren unverändert wieder gefällt

[1]) Journ. f. pract. Chem. 14, 455.

werden kann. Mit Eisenchlorid giebt es in wässeriger Lösung eine schöne, dunkelviolette Färbung; mit Kupfersulfat und Silbernitrat zeigt es keine Reaktion.

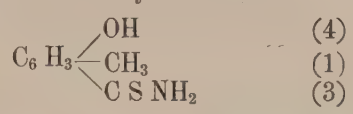
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3081 gr Substanz gaben 0,7175 gr CO_2 und 0,1762 g H_2O.

II. 0,1098 gr Substanz gaben 8,8 ccm N bei 768,5 mm B und 19° C.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
$C_8 = 96$	63,57 %		63,51	—
$H_9 = 9$	5,96 „		6,35	—
$N = 14$	9,27 „		—	9,52
$O_2 = 32$	21,19 „			
151	100,00			

p-Homosalicylthioamid.



Gleiche Gewichtsteile p-Homosalicylamid und Phosphorpentasulfid wurden innig gemischt in völlig trockenem Zustande in einer Porzellanschale auf freier Flamme geschmolzen. Man muss darauf Bedacht nehmen, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff das p-Homosalicylthioamid in das p-Homosalicylsäurenitril übergeführt wird. Andererseits muss die Masse vollständig in Fluss kommen, da sonst die Reinheit des Präparates durch unverändertes p-Homosalicylamid zu sehr beeinträchtigt wird.

Die rotbraune Schmelze wird in siedendem Alkohol aufgenommen und die Lösung sofort in die 20fache Menge heissen Wassers filtriert. Es scheidet sich dabei eine rotbraune Masse aus, die abfiltriert werden muss, während die Flüssigkeit noch heiss ist. Beim Erkalten des Filtrates fällt das p-Homosalicylthioamid aus. Grössere Mengen gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge.

Das p-Homosalicylthioamid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heissem Wasser. Ferner löst es sich leicht in Alkalien, und wird aus der Lösung

durch Säuren unverändert gefällt. Nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol, sowie Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn schmolz es bei 126 –127°. Doch konnte es nicht völlig frei von p-Homosalicylamid erhalten werden, weshalb auch die Analysen nicht völlig korrekte Zahlen lieferten.

Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung, mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, mit Silbernitrat einen rotbraunen Niederschlag.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

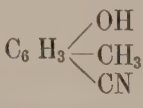
I. 0,1301 gr Substanz gaben 0,2788 gr CO_2 und 0,0702 gr H_2O.

II. 0,1725 gr Substanz gaben bei 754,75 mm B und 20,5° C 13,4 ccm N.

III. 0,1492 gr Substanz gaben 0,2013 gr $BaSO_4$

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
$C_8 = 96$	57,48 %		58,41	—	—
$H_9 = 9$	5,38 „		5,99	—	—
$O = 16$	9,58 „		—	—	—
$N = 14$	8,38 „		—	8,84	—
$S = 32$	19,16 „		—	—	18,49
167	100,00				

p-Homosalicylsäurenitril.



Das p-Homosalicylthioamid wurde in einem Fractionierkolben unter Anwendung einer gut saugenden Wasserstrahlpumpe erhitzt. Es erfolgte unter lebhaftem Aufschäumen Abspaltung von Schwefelwasserstoff, während bei weiterem Erhitzen das p-Homosalicylsäurenitril als ein gelbes Öl überging, das in der Vorlage bald erstarrte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Schwer löslich in Ligroïn. In heissem Wasser schmilzt es und löst sich dann auf, doch konnte es nicht daraus umkrystallisiert werden. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, sowie durch öfteres Umkrystallisieren aus heisser konzentrierter Benzol-

lösung wurde es analysenrein erhalten und zeigte dann den Schmelzpunkt 100—101°.

In Alkalien ist das p-Homosalicylsäurenitril leicht löslich und kann durch Säuren wieder aus der Lösung gefällt werden. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwickelung in die p-Homosalicylsäure über, die an ihrem Schmelzpunkt, ihrer Reaktion mit Eisenchlorid, ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrer Krystallform erkannt wurde. Die wässerige Lösung des Nitrils giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blau-violette Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaktion.

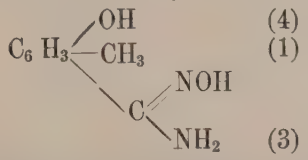
Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1396 gr Substanz gaben 0,3742 gr CO_2 und 0,0683 gr H_2O.

II. 0,1642 gr Substanz gaben 15 ccm N bei 18° C und 772,22 mm B.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
$C_9 = 96$	72,18 %		72,38	—
$H_7 = 7$	5,26	„	5,43	—
$O = 16$	12,03	„	—	—
$N = 14$	10,50	„	—	10,76
133	100,00			

p-Homosalicenylamidoxim.



15 Teile p-Homosalicylsäurethioamid werden in Alkohol gelöst und mit 8 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16,5 Teilen krystallisierter Soda, beide in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung, gemischt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die anfangs sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung beendigt ist. Dieses ist nach Verlauf von 3—4 Stunden erreicht. Alsdann säuert man mit Salzsäure stark an, verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade und filtriert nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Verunreinigungen, die hauptsächlich aus p-Homosalicylamid

bestehen, ab. Sodann neutralisiert man das Filtrat mit Natriumkarbonat, wobei das p-Homosalicenylamidoxim ausfällt.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äther, heissem Wasser, Chloroform und Benzol. Aus den beiden letzteren Lösungen kann es durch Ligroïn gefällt werden. Schwerer löslich ist es in kaltem Wasser.

Man reinigt es, indem man es öfters in stark verdünnter Salzsäure auflöst und mit Natriumkarbonat fällt, dann wiederholt aus heissem Wasser und zuletzt aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Aus letzterem fällt es beim Erkalten in schönen, blättrigen Krystallen aus, aus heissem Wasser in fächerförmig gruppierten Nadeln. In reinem Znstande schmilzt es bei 123—124°.

In wässeriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine kirschrote bis rötlich-violette Färbung, mit Kupfersulfat ein hellgrünes Kupfersalz, mit Fehlingscher Lösung keinen Niederschlag. Das salzsaure Salz des Amidoxims, dargestellt durch Eindampfen der Lösung des letzteren in Salzsäure, schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

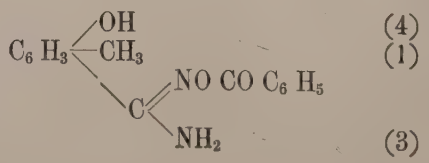
I. 0,1523 gr Substanz gaben 0,3241 gr CO_2 und 0,0899 gr H_2O.

II. 0,0984 gr Substanz gaben bei 767,5 mm B und 19° C 14,25 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_8	= 96	57,83 %	57,97	—
H_{10}	= 10	6,02 „	6,50	—
O_2	= 32	19,27 „	—	—
N_2	= 28	16,86 „	—	16,81
	166	100,00		

Zur weiteren Charakterisierung des p-Homosalicenylamidoxims wurden folgende Derivate desselben dargestellt:

Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim.



1 Molekül Amidoxim wurde mit 1 Molekül Benzoylchlorid in einer Schale innig zusammengerieben, wobei eine schwache Wärmeentwickelung beobachtet werden konnte. Die fein zerriebene Masse blieb alsdann mit Wasser übergossen kurze Zeit in mässiger Wärme stehen. Die dabei aus unverändertem Benzoylchlorid entstandene Benzoesäure wurde durch Waschen mit verdünntem Ammoniak entfernt, und so das Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim als weisser, pulvriger Körper erhalten.

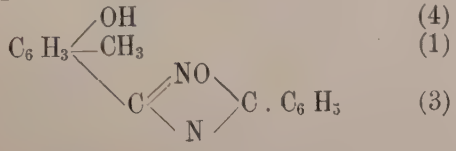
Derselbe löst sich garnicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in Chloroform, am leichtesten in Aceton. Durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser, sowie Umkrystallisieren aus heisser Acetonlösung gewann man schöne, blättrige Krystalle, die bei 181—182° schmolzen. — Das Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim löst sich in der Kälte in Alkalien nur sehr allmälich, schneller beim Erhitzen. In Säuren ist es unlöslich. Die Lösung in Aceton und ebenso in Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat keine Reaktion.

Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:
I. 0,268 gr Substanz gaben 0,652 gr CO_2 und 0,1317 gr H_2O.
II. 0,1349 gr Substanz gaben bei 754 mm B und 25,5° C. 13 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{15} =	180	66,66 %	66,35	—
H_{14} =	14	5,18 „	5,44	—
O_3 =	48	17,77 „	—	—
N_2 =	28	10,37 „	—	10,80
	270	100,00		

Dass die Benzoylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzte und nicht in das Phenolhydroxyl eintrat, erhellt daraus, dass das Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen allmählich in das entsprechende Azoxim übergeführt wird.

p-Homosalicenylazoximbenzenyl.



Die Umwandlung des Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxims in das entsprechende Azoxim beim Behandeln mit Wasserdämpfen oder beim Kochen mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. Etwas beschleunigen lässt sich die Operation dadurch, dass man dieselbe im Einschlussrohr bei 100° vornimmt. Man trennt das gebildete Azoxim von unverändertem Benzoyl-p-Homosalicenylamidoxim durch Übertreiben des ersteren im Dampfstrom und gewinnt auf diese Weise ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Produkt, das zur Reinigung in absoluten Alkohol aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Tierkohle aufgekocht und sofort in heisses Wasser filtriert, wobei das Azoxim sich in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausscheidet.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Auch von Alkalien wird es aufgenommen und kann aus deren Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit Kupfersulfat und Silbernitrat keine Reaktion.

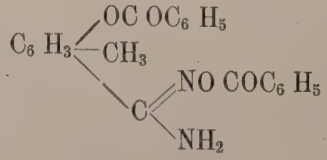
Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1072 gr Substanz gaben 0,2797 gr CO_2 und 0,0486 gr H_2O.

II. 0,1136 gr Substanz gaben bei 756 mm B und 20,5° C 11,3 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{15} =	180	71,42 %	71,16	—
H_{12} =	12	4,76 „	5,03	—
O_2 =	32	12,69 „	—	—
N_2 =	28	11,11 „	—	11,34
	252	100,00		

Dibenzoyl-p-Homosalicenylamidoxim.



Das Dibenzoyl-p-Homosalicenylamidoxim wurde nach der eleganten Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, indem ein Molekül Amidoxim in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und etwas mehr als 2 Molekül Benzoylchlorid unter stetigem Schütteln zugefügt wurden. Es schied sich sofort ein weisser, körniger Niederschlag aus, der mit wenig Ammoniak versetzt, einige Stunden stehen blieb, um die aus überschüssigem Benzoylchlorid gebildete Benzoesäure in Lösung zu bringen. Derselbe war leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und schliessliches Umkrystallisieren aus heissem Benzol gereinigt, zeigte er den Schmelzpunkt bei 143°.

Das Dibenzoyl-p-Homosalicenylamidoxim fällt aus heisser Benzollösung beim Erkalten in schweren Körnern aus. In alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid keine Färbung mehr, ebensowenig mit Kupfersulfat ein Salz.

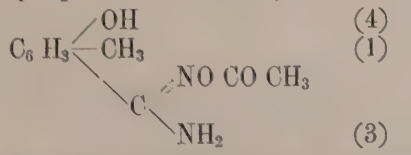
Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2041 gr Substanz gaben 0,5268 gr CO_2 und 0,0956 gr H_2O.

II. 0,2598 gr Substanz gaben bei 751,2 mm B und 16,5° C 17,5 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{22} =	264	70,58 %	70,39	—
H_{18} =	18	4,81 „	5,19	—
O_4 =	64	17,11 „	—	—
N_2 =	28	7,48 „	—	7,77
	374	100,00		

Acetyl-p-Homosalicenylamidoxim.



Gleiche Moleküle Amidoxim und Essigsäureanhydrid werden unter Vermeidung jeder erheblichen Wärmeentwickelung innig zusammengerieben. Nach Beendigung der Reak-

tion wird die Masse mit Wasser übergossen und abfiltriert. Man gewinnt auf diese Weise eine weisse, krystallinische Substanz, die leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, in Wasser dagegen nicht löslich ist. Ebenso wird sie leicht von verdünnten Säuren, wie auch von Alkalien aufgenommen. Beim Umkrystallisieren aus heissem Benzol fiel die Verbindung analysenrein in schönen Blättchen aus, die bei 148—149° schmolzen.

In verdünnt alkoholischer Lösung giebt dieselbe mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Kupfer und Bleisalzen dagegen keine Reaktion.

Die Analysen bestätigten die obige Zusammensetzung und ergaben folgende Zahlen:

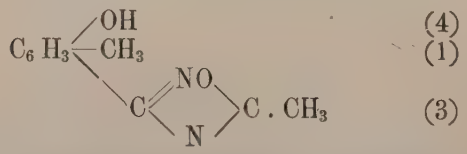
I. 0,1968 gr Substanz gaben 0,416 gr CO_2 und 0,1086 gr H_2O.

II. 0,1486 gr Substanz gaben bei 21,5° C. und 762,75 mm B 17,75 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{10} =	120	57,69 %	57,64	—
H_{12} =	12	5,77 „	6,12	—
O_3 =	48	23,08 „	—	—
N_2 =	28	13,46 „	—	13,87
	208	100,00		

Auch hier gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzt hatte und nicht etwa in das Phenolhydroxyl eingetreten war, durch Überführen in das entsprechende Azoxim.

p-Homosalicenylazoximäthenyl.



Weder durch anhaltendes Kochen mit Wasser noch mit Kalilauge gelang die Überführung des Acetyl-p-Homosalicenylamidoxims in das entsprechende Azoxim. Dagegen ging die Bildung desselben beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr ganz glatt vor sich. Schneller stellte man es

durch kurzes Kochen des Amidoxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dar. In beiden Fällen schied sich ein braun gefärbtes Öl aus, das selbst nach tagelangem Stehen unter der Luftpumpe nicht fest wurde. Wiederholte Lösung in Alkohol und Aufkochen mit Tierkohle brachten kein besseres Resultat. Dagegen wurde es durch Übertreiben im Dampfstrom sofort in schönen, weissen Flocken erhalten, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben feste, prismenartige Krystalle, die bei 45° schmolzen. Der Körper war leicht löslich in Alkalien, Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

In alkoholischer Lösung giebt das Azoxim mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Kupfersulfat einen rotbraunen Niederschlag, mit Bleiacetat keine Reaktion.

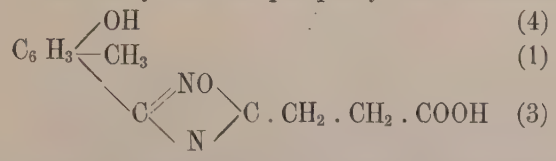
Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1248 gr Substanz gaben 0,2901 gr CO_2 und 0,0642 gr H_2O.

II. 0,1912 gr Substanz gaben bei 25,5° C und 757 mm B 25,00 ccm N.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{10} =	120	63,15 %	63,38	—
H_{10} =	10	5,26 „	5,68	—
O_2 =	32	16,84 „		—
N_2 =	28	14,74 „	—	14,58
	190	100,00		

p-Homosalicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure.



Ein inniges Gemenge von 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 115° so lange erhitzt, bis die ganze Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Dieses war nach ca. $^3/_4$ Stunden erreicht. Nach dem Erkalten hinterblieb eine spröde, rot-

braune Schmelze, die in heisser Natronlauge aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und alsdann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb eine braun gefärbte Masse. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Abfiltrieren mit Wasser versetzt, wobei die oben bezeichnete Verbindung in feinen, schön weissen Nadeln ausfiel.

Sie schmilzt bei 103° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heissem Wasser, schwerer in Chloroform und kaltem Wasser, garnicht in Ligroïn.

Die Analysen ergaben fo'gende Resultate:

I. 0,1597 gr Substanz gaben 0,3382 gr CO_2 und 0,0761 gr H_2O.

II. 0,1415 gr Substanz gaben bei 26° C. und 756 mm B 15 ccm N

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{12} =	144	58,06 %	57,73	—
H_{12} =	12	4,84 „	5,29	—
O_4 =	64	25,80 „	—	—
N_2 =	28	11,29 „	—	11,77
	248	100,00		

Die wässerige Lösung der p-Homosalicenylazoximpropenyl-*o*-carbonsäure giebt mit Barium-, Calcium- und Kupfersalzlösungen keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung. Mit Silbernitrat fällt auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak ein weisses, krystallinisches Silbersalz, das in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitäts-Laboratorim zu Berlin im Wintersemester 1890/91 begonnen und zu Beginn des Sommersemester 1891 ebendaselbst zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann, für die vielfache Anregung und Unterstützung, welche mir von ihm in jeder Hinsicht zu Teil geworden ist, auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Ferrocyanverbindungen sind als Doppelcyanide aufzufassen.

II.

Das Thallium ist seinen Eigenschaften nach zur Gruppe der Alkalimetalle zu rechnen.

III.

Die Elektrolyten sind in verdünnt wässerigen Lösungen in ihre Bestandteile, die Jonen, gespalten.

VITA.

Natus sum Otto Goldbeck, Gedanensis, die VI. mensis Martii anno MDCCCLXVII. patre Arminio, quem morte praematura mihi ereptum valde lugeo, matre Maria, e gente Amsel, quam superstitem gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum imbutus inter discipulos realgymnasii Sct. Petri et Pauli receptus, maturitatis testimonium adeptus sum. Per quinque annos in universitate Berolinensi studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis, mathematicis, mineralogicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: Biedermann, Dilthey, Ebbinghaus, Fock, Friedheim, Gabriel, de Helmholtz, de Hofmann, Klein, Knoblauch, Krabbe, Landolt, Netto, Rammelsberg, Tiemann, Will, Zeller.

Excercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum de Hofmann, Tiemann, Landolt interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.